

В. З. Кузьмин, С. А. Юрикова

УДАЛЕНИЕ ФЕНОЛА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА СТИРОЛА

*Ключевые слова: фенол, ацетофенон, метилфенилкарбинол**Исследованы методы удаления фенола из технологических потоков производства стирола. Показано, что эффективное извлечение фенола достигается при обработке потока сульфированной ионообменной смолой и раствором гидроксида натрия. При использовании сульфированной смолы наряду с превращением фенола интенсивно протекает реакция дегидратации МФК с образованием стирола.**Key words: phenol, acetophenone, methyl phenyl carbinol**Methods for phenol separation from styrene production process streams were investigated. The effective phenol removal is achieved by treating the process stream with sulfonated ion-exchange resin & sodium hydroxide solution. Using of sulfonated resin leads not only to phenol conversion but also to dehydration of methyl phenyl carbinol along with styrene formation.***Введение**

Стирол является одним из важнейших мономеров, широко используемых при производстве полистирола, различных смол, пластмасс, лакокрасочной продукции. Производные стирола находят применение в качестве упаковочных и конструкционных материалов.

В промышленных масштабах стирол получают в основном двумя методами: дегидрированием этилбензола в присутствии в качестве катализатора смешанных оксидов металлов и парофазной дегидратацией метилфенилкарбинола (МФК) в процессе совместного получения стирола и окиси пропилена. Оба метода реализованы в ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Промышленное производство стирола методом дегидратации МФК неизбежно сопряжено с образованием большого количества побочных продуктов, таких как алифатические и ароматические углеводороды, карбонильные соединения, спирты, фенолы и органические кислоты на всех стадиях процесса. Большая часть побочных продуктов, представляющих собой, преимущественно, производные ароматических углеводородов в процессе разделения накапливаются и формируют высококипящие кубовые продукты. Фенол же концентрируется в верхнем потоке колонны выделения ацетофеноновой (АЦФ) фракции, и его концентрация достигает 1,5 – 2,0 % мас. Фенол в составе данной фракции направляется на стадию гидрирования АЦФ и часть его уже в составе фракции МФК возвращается в технологическую цепочку производства. Фенол в присутствии кислотных или щелочных катализаторов достаточно легко вступает в реакции алкилирования и конденсации, что способствует повышению выхода высококипящих побочных продуктов.

Кроме того обладая умеренной растворимостью в воде (а при температуре 66 °С неограниченной растворимостью), фенол частично переходит в воду, которая является продуктом реакции дегидратации МФК, а так же используется

на ряде стадий технологической цепочки. Повышенное содержание фенола в сточных водах производства приводит к необходимости включения дополнительных мероприятий по снижению токсичности сточных вод [1,2].

Известны многочисленные методы очистки или выделения самого фенола от различных примесей: нейтрализацией фенолов основаниями с экстракцией примесей из получаемых растворов органическими растворителями [3], очистка за счет азеотропной отгонки с водяным паром [4], очистка с использованием различных адсорбентов [5-9]. Рассматриваемые процессы в большинстве своем многостадийны и достаточно затратны. Использование их оправдано, если речь идет о переработке потоков с высоким содержанием фенола.

Задачей наших исследований было изучение возможности применения методов используемых для выделения и очистки фенола для извлечения небольших его концентраций из технологических потоков совместного производства стирола и оксида пропилена.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовались:

- ацетофеноновая фракция, содержащая 74-78 % мас. АЦФ, 6,8-11 % мас. МФК и 1,5-1,75 % фенола;
- сульфированная ионообменная смола Lewatit K 2420 (Lanxess, Германия);
- гидроксид натрия по ГОСТ 4328-77.

Эксперименты с использованием ионообменной смолы проводились на лабораторной установке в непрерывном режиме с использованием проточного реактора из стекла. Подачу сырья в реактор, заполненный катионообменной смолой, с заданным расходом осуществляли с помощью дозировочного насоса. Обогрев реактора осуществлялся подачей теплоносителя из термостата в обогревающий контур реактора. Отбор проб для анализов производился на линии выхода

потока из реактора через 2 и 3 ч после выхода установки на заданный режим работы.

Эксперименты с использованием гидроксида натрия или его растворов проводились на лабораторной установке периодического действия. После проведения операции по загрузке компонентов реактор соединяли с термостатом, включали перемешивающее устройство. Температуру реакционной массы поддерживали постоянной с точностью до $\pm 0,5$ °C подачей по гибким шлангам теплоносителя из термостата в «рубашку» реактора. Перемешивание осуществляли электрической мешалкой. За начало реакции принимали момент достижения реакционной смесью температуры, отличающейся от заданного значения не более, чем на 1 °C. Процесс проводили в течение до 6 часов в зависимости от выбранного режима. Протекание реакции прослеживали по конверсии фенола, для чего через определенные промежутки времени отбирали пробу реакционной смеси, предварительно отключив перемешивающее устройство.

Определение состава исходной фракции и продуктов реакции проводился на хроматографе «Кристалл-2000» с пламенно-ионизационным детектором с использованием капиллярной колонки длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм с привитой фазой CP-WAX-52 CB.

Пробы водно-щелочного слоя после проведения опытов по удалению фенола из ацетофеноновых фракций были исследованы методами ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре фирмы Perkin Elmer марки "Spectrum 100", в области спектра 400-4000 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

В качестве исходного сырья использовалась ацетофеноновая фракция, характеризующаяся максимальным содержанием фенола и невысокой концентрацией МФК.

Известно, что при производстве фенола кумольным методом для очистки фенола от таких примесей как ацетофенон, окись мезитила прибегают к конденсации их с фенолом в присутствии кислотных или щелочных катализаторов. Основываясь на таком подходе, рассмотрен вариант использования для удаления фенола сульфированной ионообменной смолы. Выбор твердого кислотного катализатора был обусловлен тем, что при их применении нет необходимости в отдельной стадии последующего отделения реакционной массы от катализатора.

Опыты с использованием ионообменной смолы проводились в температурном интервале от 70 до 105 °C и объемной скорости подачи сырья от 0,6 до 1,5 час^{-1} . Ограничение по температуре на данном этапе исследований связано с началом кипения используемой исходной смеси при температурах выше 110 °C. При использовании катализатора Lewatit K 2420 в исследованном интервале не отмечено зависимости изменения концентрации фенола во фракции от объемной скорости подачи сырья. Обобщенные

экспериментальные данные для серии опытов с объемной скоростью подачи сырья 1,0 час^{-1} представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные по удалению фенола в присутствии сульфокатионита Lewatit K 2420

Показатель	Значение показателя			
	70 °C	80 °C	90 °C	105 °C
Конверсия фенола, %	29,4	40,4	54,8	84,0
Конверсия МФК, %	87,5	86,4	94,6	94,7
Выход стирола на разложившийся МФК, % мол.	25,4	36,3	41,2	32,6

Повышение температуры способствует снижению концентрации фенола в ацетофеноновой фракции (табл.1). Степень превращения фенола при этом возрастает от 29,4 % при 70 °C до 84,0 % при 105 °C. Факт снижения концентрации фенола с повышением температуры дает основание говорить о том, что снижение концентрации фенола связано именно его химическим превращением, а не простой сорбцией на ионообменной смоле. Но наряду с превращением фенола интенсивно протекает реакция дегидратации МФК с образованием стирола. В проведенных опытах конверсия МФК достигала 86-95 %. Было отмечено, что увеличение концентрации стирола в смеси не пропорционально снижению концентрации МФК. Расчеты показали, что выход стирола на превращенный МФК составлял всего от 25 до 41 %. То есть образующийся стирол, очевидно, вступает в реакцию полимеризации.

В следующей серии экспериментов в качестве катализатора процесса конденсации фенола использовали гидроксид натрия. Твердую щелочь в количестве 0,1 и 0,5 % мас. предварительно растворяли в исходной АЦФ-фракции. Затем реакционную массу выдерживали при температуре 100 °C и постоянном перемешивании, периодически отбирая пробы на определение состава. По результатам анализов состава реакционной смеси снижения концентрации фенола не наблюдалось, то есть в рассматриваемых условиях фенол в присутствии щелочи как катализатора в реакцию конденсации с карбонильными соединениями не вступает. Вместе с тем концентрация бензальдегида снижается с $\sim 0,67$ % мас. до 0,06-0,07 % мас. уже за первый час реакции и сохраняется на этом уровне.

Из представленной в научно-технической литературе информации известно, что для выделения фенола часто используют обработку фенолсодержащих потоков раствором щелочи. Поэтому была так же изучена возможность удаления фенола с использованием 10 % раствора гидроксида натрия. Опыты проводили при температурах 100, 80, 60 °C. Количество раствора гидроксида натрия составляло 10 % от массы исходной АЦФ-фракции. Так как исходные смеси не растворимы друг в друге реакционную массу

выдерживали при интенсивном перемешивании, с периодическим отбором проб АЦФ-фракции для анализа.

Действительно при обработке раствором гидроксида натрия в ацетофеноновой фракции происходит снижение концентрации фенола. Причем снижение наблюдалось в первые два часа реакции. Результаты данной серии опытов за 2 часа реакции представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Экспериментальные данные при использовании раствора щелочи

Компоненты	Концентрация, % мас.			
	исх.	100 °С	80 °С	60 °С
Бензальдегид	0,623	0,079	0,109	0,067
АЦФ	73,332	73,479	73,051	73,667
МФК	4,896	4,997	4,902	4,934
Фенол	0,927	0,156	0,122	0,113
Конверсия фенола, %	-	83,3	86,9	87,8

С понижением температуры со 100 до 60 °С повышается степень извлечения фенола, достигая максимального значения 87,8 % при температуре 60 °С. Как положительный момент можно отметить так же и то, что при обработке раствором гидроксида натрия наблюдается существенное снижение концентрации бензальдегида во фракции АЦФ.

То, что фенол в данном случае переходит в виде фенолята натрия в водно-щелочной раствор, подтверждается анализами водного слоя реакционной смеси – содержание фенола в водном слое составляет на уровне 6,5 % мас. Так же в ИК-спектрах водного слоя обнаружены полосы поглощения связанные с деформационными колебаниями связи С-Н (695 см^{-1}) и скелетными колебаниями связи С-С (1476 см^{-1}) ароматического кольца и полоса поглощения 1264 см^{-1} , характерная для связи (С-О-) фенолов.

Закключение

Проведенные исследования показывают, что в условиях кислотного катализа может быть достигнута достаточно высокая степень извлечения фенола – более 80 %, но при этом наблюдается интенсивное разложение МФК и частичная полимеризация образующегося при этом стирола, что приводит к потерям целевого продукта – метилфенилкарбинола и в конечном итоге – стирола.

Обработка же водной щелочью позволяет извлекать до 86-87 % фенола, без заметного

протекания других нежелательных превращений. Кроме того, отмечено значительное снижение в ацетофеноновой фракции содержания бензальдегида, который является одним из источников образования тяжелокипящих побочных продуктов при производстве стирола гидропероксидным методом.

Литература

1. Лаптева Т.В. Одноэтапная задача проектирования оптимальной системы биологической очистки сточных вод с вероятностными ограничениями. Лаптева Т.В., Зиятдинов Н.Н., Первухин Д.Д./ Вестник Казанского технологического университета.- 2013, №7, стр.262-267.
2. Каюмов Р.А. Сверхкритическое водное окисление для обезвреживания отхода процесса эпоксицирования пропилена./ Каюмов Р.А., Сагдеев А.А., Галимова А.Т., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А.// Вестник Казанского технологического университета.- 2013, №1, стр.43-47.
3. Шакиров Л.Г. Выделение фенолов и кумилфенолов из ацетофеноновой фракции фенольной смолы производства фенола-ацетона/ Л.Г. Шакиров, А.Ф. Кайбышев, Р.Н. Хлесткин, Р.Ф.Мавлютов // Нефтегазовое дело – 2003.- № 1. – С.41-52.
4. Pat. № 4851086 US, МКИ В01 D3/38. Производство фенола высокой степени чистоты дистилляцией с острым паром/ Khensart A.M., Chen J., Suklu G.D., Fisher W. B., Crescentini L.; Lummis Co.; - № 547403; заявл. 31.10.1983; опубли. 25.07.1989.
5. Pat. № 5149887 US. Выделение алкилзамещенных фенолов с помощью барий-калий замещенного цеолитового адсорбента /Zinnen Frank, Hermann Alan; UOP; - № 07/624810; заявл. 10.12.1990; опубли. 22.12.1992.
6. Пономаренко И.Ю. Исследование адсорбции фенола и метанола на цеолите HZSM-5 методом ИК-спектроскопии / И.Ю.Пonomаренко, Е.А. Паунштас, Л.М.Коваль // Журнал физической химии – 1993.-том. 67.- № 8.- С.1726-1728.
7. Козлова Л.М. Сорбция фенола на хелатообразующих сорбентах группы ТИОПАН/ Козлова Л.М., Чернова Р.К. // Разделение и концентрирование в аналитической химии. Материалы международного симпозиума, посвященного юбилею академика Ю.А.Золотова 06-11.10.2002 – Краснодар, 2002.- 178с.
8. Акимбасов А.М.. Сорбция фенола модифицированными шунгитами // Нефтехимия – 2007. том. 47.- № 3.- С.225-229.
9. Lee H.W. Извлечение фенола путем адсорбции на порошкообразном активированном угле в непрерывной мембранной системе типа проточной ячейки с мешалкой/ Lee H.W., Kim K.J., Fane A.G.// Separ. Sci. and technol. – 1997. том. 32.- № 11.- С.1835-1849.

© В. З. Кузьмин – канд. техн. наук, доцент кафедры химии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», e-mail: kvzsk@mail.ru; С. А. Юрикова – инженер-технолог исследовательской лаборатории НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим».